epharenter minnerahme aara

EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEALING SEMICONDUCTOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

Publication number: JP2005113084 (A)

Publication date: 2005-04-28

Inventor(s):

HAYAKAWA ATSUTO; ITO AKIHIRO +

Applicant(s):

JAPAN EPOXY RESIN KK +

Classification:
- international:

C08G59/24; C08G59/62; C08K3/00; C08L63/00; H01L23/29;

H01L23/31; C08G59/00; C08K3/00; C08L63/00; H01L23/28; (IPC1-7); C08G59/24; C08G59/62; C08K3/00; C08L63/00;

H01L23/29; H01L23/31

- European:

Application number: JP20030352233 20031010 Priority number(s): JP20030352233 20031010

Abstract of JP 2005113084 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition for sealing a semiconductor, giving a cured material having flame retardant property and excellent in flowing property and crack resistance, and a semiconductor device obtained by sealing the semiconductor element and/or a semiconductor-integrated circuit using the epoxy resin composition. SOLUTION: This epoxy resin composition for sealing the semiconductor consists of (a) an epoxy resin having the following compositions (a-1), (a-2), (b) a phenolic curing agent having >=2 phenolic hydroxy groups in one molecule, (c) an inorganic filler, (d) a curing accelerator as indispensable components. Wherein, the (a-1) is 5-100 mass% epoxy resin expressed by general formula (1) [wherein, R<SP>1</SP>to R<SP>10</SP>are each H or a 1-8C alkyl; and (n) is >=0 integer], and (a-2) is 0-95 mass% epoxy resin other than the (a-2), ; COPYRIGHT: (C) 2005, JPO&NCIPI

Also published as:

学JP4237600 (B2)

Data supplied from the espacenet database — Worldwide

(19) 日本国特許厅(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

47 M 2005 - 113084 (P2005 - 113084A)

(43) 公開日 平成17年4月28日 (2305.4.28)

(51) lnt.C1.7	FI			テーマコート	() () () ()
COSG 59/24	COSG	59/24		41002	
CO86 59/62	C08G	59/62		41036	
CO8K 3/00	COSK	3/00		4M109	
COSL 83/00	G0.8 F	63/00	Z		
HO1L 23/29	HOIL	23/30	R		
	審查請求	以本語 末龍5	質の数 8 OL (全 19 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2003-352233 (P2003-352233) 平成15年10月10日 (2003, 10, 10)	(71) 出願人	ジャパンエポキシ 東京都中央区日本		
		(74)代理人	弁理士 金谷 宥 100087022	£	
			弁理士 井上 昭	}	
		(74) 代理人	100078503 弁理士 中本 宏		
		(72) 発明者	早川 淳人 三重県四日市市場 ポキシレジン株式		
		(72) 発明者	伊豚 明広 三重県四日市市場 ポキシレジン株式	孫町1番地	ジャパンエ
					終責に続く

(54) 【発明の名称】半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置

(57)【要約】

【課題】 流動性及び耐クラック性に優れ、難燃性を有する硬化物を与える半導体封止用 エポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子及び/又は半導体集積 国路を封止した半導体装置を提供する。

【解決手段】

(a) 下記組成のエポキシ樹脂

(a-1)一般式(1)で表されるエポキシ樹脂5~100質量%

[化1]

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 下記組成のエポキシ樹脂

(a-1) 一般式(1)で表されるエポキシ樹脂5~100質量%

【化1】

(1)

(式中、 $R^{3} \sim R^{10}$ は水素原子又は炭素数 $1 \sim 6$ までのアルキル基を示す。 nは 0 以上の 整数を示す。)

(a-2) (a-1)以外のエボキシ樹脂 0~95質量%

- 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基をもつフェノール性硬化剤
- (c) 無機充填剂
- (d) 硬化促進剤

を必須成分とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】

前記 (a-1) エポキシ樹脂が、前記一般式 (1) において R 1~ R 10 が水繁原子、又は R 3 、R⁴がメチル基かつ他のRが水紊原子である、エポキシ樹脂であることを特徴とする、 請求項1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【諸太項3】

(b) フェノール性硬化剤が、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、 ナフトールノボラック樹脂、ナフトールアラルキル樹脂から選ばれた少なくとも一種類の フェノール機能である請求項1又は2に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】

(c) 無機充填剤として、組成物全体の60~95質量%の破砕型及び/又は球状の、溶 融及び/又は結晶シリカ粉末充填剤を配合することを特徴とする請求項1~3のいずれか1 項に記載の半導体封止用エボキシ樹脂組成物。

[請求項5]

前記(a)~(d)を必須成分とし、難燃付与成分としてハロゲン化合物及び/又はアンチ モン化合物を含まず、かつその硬化物がUL-94規格のV-0を満足する難燃性を有す ることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の半導体材止用エポキシ樹脂組成 物。

【請求項6】

前記(a)と(b)の当量混合物の150℃における溶融粘度が、コーンプレート型回転 粘度計で測定した値で10~200mPa・sである、請求項1~5のいずれか1項に記 載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】

加熱硬化後の吸湿率が0.1~0.5%である請求項1~6のいずれか1項に記載の半導

20

30

体封止用エポキシ樹脂組成物。

ただし、吸湿率= [(85℃、85%RHの恒温恒湿槽に72時間処理後の試験片の質量 一処理前の試験片の質量)/(処理前の試験片の質量))×100

【請求項8】

請求項1~7のいずれか1項に記載の半導体封止用エボキシ樹脂組成物の硬化物で半導体素子及び/又は半導体集積回路が封止されている半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、難燃付与成分としてハロゲン化合物、アンチモン化合物を添加すること無しに、優れた難燃性を有する硬化物を与え、さらに低粘度であるため流動性に優れ、低吸湿性であるため耐クラック性に優れる半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びその半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子及び/又は半導体集積回路を封止した半導体装置に関する。

【背景技術】

[00002]

半導体素子の封止には、信頼性、生産性及びコストの面から、エポキシ樹脂組成物が広く用いられている。一般のプラスチック材料と同じく、これら組成物にも難燃性が要求されており、そのために主成分とは別に難燃付与成分として、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂や臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などの臭素化エポキシ樹脂と酸化アンチモンが組み合わせて配合されている。

[0003]

近年、環境保護の観点からダイオキシン類似化合物を発生する危惧のある合ハロゲン化合物や毒性の高いアンチモン化合物の使用を量規制する動きが高まっており、半導体封止用組成物に関しては、上述の臭素化エポキシ樹脂をはじめとするハロゲン化合物や酸化アンチモンを使用することなしに難燃性を達成させる技術が検討されるようになった。例えば、赤リンを配合する方法(特許文献 1)、リン酸エステル化合物を配合する方法(特許文献 2)、ホスファゼン化合物を配合する方法(特許文献 3)、金属水酸化物を配合する方法(特許文献 4)などのハロゲン化合物や酸化アンチモンに代わる難燃剤を配合する手法及び充填剤の配合割合を高くする手法(特許文献 5)などが検討されている。

[0004]

しかし、半導体封止用エポキシ組成物に赤リンを用いた場合は耐湿信頼性の低下や赤リンの打撃発火性に起因する安全性の問題、リン酸エステルやホスファゼン化合物を用いた場合は可塑化による成形性の低下や耐湿信頼性の低下の問題、金属水酸化物を用いた場合や充填剤の配合割合を高くした場合は流動性の低下の問題がそれぞれにあり、いずれの場合も臭素化エポキシ樹脂と酸化アンチモンを併用した封止用エポキシ樹脂組成物と同等の成形性、信頼性を得るに至っていない。

[0005]

一方で、近年の高度に複雑化した実装方式に対応するため、封止用エポキシ樹脂組成物には、なお一層の耐ハンダクラック性が要求されており、これらを達成するためには、充 填剤の高配合を実現できる組成物の流動性及び硬化後の低吸湿性に十分配慮する必要があ る。

[0006]

これらの要求を満足させるために、低溶融粘度であるテトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂と非極性の置換基を有するフェノールアラルキル樹脂などのフェノール樹脂からなる組成物を用い、流動性の確保と低吸湿性を両立させる技術(特許文献 6)、吸湿性を改善するために嵩高い置換基を有するジシクロペンタジエンフェノールを原料とするエポキシ樹脂を主成分に用いる技術(特許文献 7)など、種々の検討が提案されている。しかし、どの提案も環境に配慮した提案とは言えず、難燃剤としてハロゲン化合物やアンチモ

10

20

30

ン化合物を用いないと十分な難燃性を達成できない。

【特許文献1】特開平9-227765号公報

[特許文献2]特開平9-235449号公報

【特許文献3】特開平8-225714号公報

【特許文献 4】 特開平 9 - 2 4 1 4 8 3 号公報

【特許文献 5】特開平7-82343号公報

【特許文献 6】特開昭 61-47725号公報

【特許文献7】特開昭61-123618号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0007]

本発明は、難燃付与成分としてハロゲン化合物、アンチモン化合物を添加すること無し に、優れた難燃性を有するとともに、低粘度であるため流動性に優れ、低吸湿性であるた めに耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与える半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそ れを用いて半導体素子を封止した半導体装置を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

1000081

本発明者等は、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のエポキシ樹 脂を配合した封止用エポキシ樹脂組成物により、上記の目的を達成することができること を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の各発明を包含する。

[00009]

(1)(a) 下記組成のエポキシ樹脂

(a-1)一般式(1)で表されるエポキシ樹脂5~100質量%

[化1]

(1)

 $(R^{1} \sim R^{10}$ は水素原子又は炭素数 $1 \sim 6$ までのアルキル基を示す。 n は 0 以上の整数を 示す。)

(a-2) (a-1)以外のエポキシ樹脂0~95質量%

- (b) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基をもつフェノール性硬化剤
- (c) 無機充填削
- (d) 硬化促進剂

を必須成分とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

[0010]

(2) 前記(a-1) エポキシ樹脂が、前記一般式(1) においてR¹~R¹⁰が水素原子、 又はR³、R⁴がメチル基がつ他のRが水素原子である。エポキシ樹脂であることを特徴と 10

20

30

する、(1)項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

[0011]

(3)前記(b)フェノール性硬化剤が、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールアラルキル樹脂から選ばれた少なくとも一種類のフェノール樹脂である(1)項又は(2)項のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

[0012]

(4)前記(c)無機充填剤として、組成物全体の60~95質量%の破砕型及び/又は球状の、溶融及び/又は結晶シリカ粉末充填剤を配合することを特徴とする(1)項~(3)項のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

[0013]

(5) 前記 (a) \sim (d) を必須成分とし、難燃付与成分としてハロゲン化合物及び/又はアンチモン化合物を含まず、かつその硬化物がUL-94規格のV-0を満足する難燃性を有することを特徴とする(1)項 \sim (4)項のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

[0014]

(6) 前記(a) と(b) の当量混合物の150℃における溶融粘度が、コーンプレート型回転粘度計で測定した値で10~200mPa・sである、(1)項~(5)項のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

[0015]

(7) 加熱硬化後の吸湿率が 0.1~0.5%である(1) 項~(6) 項のいずれか 1項に記載の半導体封止用エボキシ樹脂組成物。

ただし、吸湿率= [(85℃、85%RHの恒温恒湿槽に72時間処理後の試験片の質量 -処理前の試験片の質量)/(処理前の試験片の質量)]×100

[0016]

(8) 半導体素子及び/又は半導体集積回路が、(1) 項~(7) 項のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止されている半導体装置。

【発明の効果】

[0017]

本発明のエポキシ樹脂組成物は、難燃付与成分としてハロゲン化合物、アンチモン化合物を添加すること無しに、優れた難燃性を有するとともに、低粘度であるため流動性に優れ、低吸湿性であるために耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与えるので半導体封止用エポキシ樹脂組成物として有用である。また、これを用いて封止した半導体装置はハロゲン化合物、アンチモン化合物を含まなくても難燃性を保持するので環境配慮型の半導体装置として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

[0018]

本発明に用いられる(a-1)エポキシ樹脂の製造については、一般式(2)で表されるジヒドロアントラハイドロキノン化合物とエピハロヒドリンとの反応を公知の方法で行えるが、代表的な製造例を以下に詳述する。

[0019]

20

10

30

20

30

40

50

[化2]

$$R^2$$
 R^5
 R^5
 R^6
 R^{10}
 R^8
 R^8

(2)

(式中、 $R^{-1} \sim R^{-10}$ は水素原子又は炭素数 $1 \sim 6$ までのアルキル基を示す。) [0020]

まず、不活性ガス気流下、ジヒドロアントラハイドロキノン化合物1モル当たり4~40モルに相当する量のエピハロヒドリンに溶解させて均一な溶液とする。ついで、その溶液を撹拌しながら、これにジヒドロアントラハイドロキノン化合物1モル当たり1.8~5モル量のアルカリ金属水酸化物を固体又は水溶液で加えて反応させる。この反応は、下下又は減圧下で行わせることができ、反応温度は通常、常圧下の反応の場合は30~80℃である。反応は必要に応じて所定を度を保持しながら反応液を共沸させ、揮発する蒸気を冷却して得られた凝縮液を油ノ水金酸し、水分を除いた油分を反応系へ戻す方法により脱水することができる。アルカリ金属水酸化物の添加は、急激な反応を抑えるために、1~8時間かけて少量ずつを断続的をしくは連続的に添加する。その全反応時間は通常、1~10時間である。なお、反応が終っては連続的に添加する。その全反応時間は通常、1~10時間である。なお、反応が終っているまで系内は不活性ガス雰囲気であることが望ましい。反応終了後、不溶性の副生塩をするまで系内は不活性ガス雰囲気であることが望ましい。反応終了後、不溶性の副生塩くと、目的のエポキシ樹脂が得られる。

[0021]

この反応におけるエピハロヒドリンとしては、通常、エピクロルヒドリン又はエピブロモヒドリンが用いられる。アルカリ金属水酸化物としては、通常、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが用いられる。また、不活性ガスとしては、通常、窒素、アルゴンが用いられる。

[0022]

また、この反応においては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムプロミドなどの第四級アンモニウム塩;ベンジルジメチルアミン、2,4、6ートリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどの第三級アミン;2ーエチルー4ーメチルイミダゾール、2ーフェニルイミダゾールなどのイミダゾール類;エチルトリフェニルホスホニウムアイオダイドなどのホスホニウム塩;トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類等の触媒を用いても良い。さらにこの反応においては、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類;アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類;ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類;メトキシプロパノールなどのグリコールエーテル類;ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒等の不活性な有機溶媒を使用しても良い。

[0023]

上記のようにして得られたエポキシ樹脂の可鹸化ハロゲン量が多すぎる場合は、再処理

して十分に可鹸化ハロゲン量が低下した精製エポキシ樹脂を得ることができる。つまり、その粗製エポキシ樹脂を、2ープロパノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジオキサン、メトキシプロパノール、ジメチルスルホキシドなどの不活性な有機溶媒に再溶解し、アルカリ金属水酸化物を固体又は水溶液で加えて、約30~120℃の温度で0、5~8時間再閉環反応を行った後、水洗等の方法で過剰のアルカリ金属水酸化物や副性塩を除去し、さらに有機溶媒を減圧留去して除くと、精製されたエポキシ樹脂が得られる。

[0024]

上記一般式(1)において、nは0以上の整数であり、この値はエポキシ樹脂の製造時にジヒドロアントラハイドロキノン化合物に対するエピハロヒドリンのモル比で制御することができるが、nが0のものが50%以上含まれることが好ましい。nが0のものが50%より低い場合は溶融粘度の低いエポキシ樹脂が得られず、本発明の特性が十分に発揮されない。ジヒドロアントラハイドロキノン化合物1モルに対するエピハロヒドリンのモル比は、好ましくは4~40モル、より好ましくは8~20モルである。このモル比が4より低いと、上述のようにnが0のものが少なくなるのでエポキシ樹脂の溶融粘度が高くなり、40より高くてもエポキシ樹脂の粘度はそれ以上低くならないばかりか、未反応のエピハロヒドリンの留去に手間がかかり非効率的である。

[0025]

また、「(a-1)エポキシ樹脂」はあらかじめ調製したジヒドロアントラハイドロキノン化合物のアルカリ金属塩をエピハロヒドリンと反応させて製造することもできる。この場合、ジヒドロアントラハイドロキノン化合物のアルカリ金属塩はそのまま、あるいは、水溶液でエピハロヒドリン中に添加するが、急激な反応を防ぐために、少量づつ分割して系内へ添加することが望ましい。水溶液として供給した場合は、閉環反応を十分に進行させるために、途中で系内の水を除去した後、アルカリ金属水酸化物を固形又は水溶液で添加してエポキシ化率を上げることが望ましい。

[0026]

また、そのジヒドロアントラハイドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液の濃度は5~50質量%、好ましくは15~30質量%である。5質量%より低濃度では、系内に持ち込む水の量が増え、エポキシ化反応の進行を阻害することがある。50質量%より多いと、水溶液の流動性が低下し、装置の配管を閉塞するなどのおそれがあるのでよくない。また、ジヒドロアントラハイドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液は、安定化のために、塩を形成させるに必要な当量以上のアルカリ金属水酸化物を含むことができる。この水溶液には、その安定性を損なわないのであれば、他の有機溶媒、例えばアルコール類を添加しても差し支えない。

[0027]

ジヒドロアントラハイドロキノン化合物のアルカリ金属塩あるいはその水溶液を出発物質とする場合も、前記ジヒドロアントラハイドロキノン化合物のエポキシ化反応と同様な各種条件、各種反応触媒、各種有機溶剤及び操作を用いてエポキシ樹脂を得ることができる。また、粗エポキシ樹脂を精製エポキシ樹脂にする場合も、前述の方法が適用できる。

[0028]

「(a-1)エポキシ樹脂」の原料である、ジヒドロアントラハイドロキノン及びジヒドロアントラハイドロキノンのアルカリ金属塩(又はその水溶液)は公知の方法で製造できる(特開昭 5 4-1 2 2 2 6 3 号公報)。また、前記一般式(2)において $R^1 \sim R^{-10}$ が水素原子である、1、4-ジヒドロアントラハイドロキノンのジナトリウム塩の水溶液は、すでにパルプ蒸解助剤などの用途に世界で広く使用されているので、これをそのまま使用することもできる。

[0029]

また、本発明のエポキシ樹脂組成物の難燃性や低溶融粘度性を考慮すると、一般式(2)において $R^1 \sim R^{-10}$ が水素原子である化合物(1, 4-ジヒドロアントラハイドロキノン)又は、 R^3 、 R^4 がメチル基かつ他のRが水素原子である化合物(2, 3-ジメチルー

10

20

án

1,4-ジヒドロアントラハイドロキノン)を原料とするエポキシ樹脂を用いることが好ましい。これらのエポキシ樹脂を下式(3)及び(4)に示す。なお、各式中、nは0以上の整数を示す。

[0030]

[化3]

(3)

[0031] [24]

20

[0032]

本発明に用いられる「(a-2) (a-1)エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂」については、「(a-1)エポキシ樹脂」と別に製造した後、「(a-1)エポキシ樹脂」と混合しても良いし、「(a-2) (a-1)エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂」の原料である化合物を「(a-1)エポキシ樹脂」の原料である化合物と混合使用してエピハロヒドリンと反応させ、両エポキシ樹脂化合物の混合エポキシ樹脂として同時に製造しても良い。

[0033]

40

50

30

「(a-1)エポキシ樹脂」と混合することができる「(a-2) (a-1)エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂」としては、公知のものが使用できるが、具体例としては、多価フェノール類あるいはフェノール樹脂とエピハロヒドリンから製造されるエポキシ樹脂;例えば、ビスフェノールド、ビスフェノールAD、ピフェノール、テトラメチルビフェノール、ビス(4ーヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、テルペンジフェノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ジブチルハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、、ビスフェノールS、チオジフェノール、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシナフタレン、フェノールノボラック樹脂、オルソークレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹

脂などの種々の多価フェノール類や、種々のフェノール類と、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られるフェノール樹脂等の各種のフェノール化合物及びフェノール変性キシレン樹脂など、とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂・例えば、ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミンなどとエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、及び、カルボン酸類とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、及び、カルボン酸類とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂;例えば、メチルヘキサヒドロキシフタル酸、ダイマー酸などのアミン化合物とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂などが挙げられ、これらは2種以上併用しても良い。

[0034]

本発明に用いられる「(a-1)エポキシ樹脂」と「(a-2) (a-1)以外のエポキシ樹脂」の混合割合は「(a-1)エポキシ樹脂」5質量%以上100質量%以下に対して、「(a-2) (a-1)以外のエポキシ樹脂」0質量%以上95質量%以下であり、好ましくは「(a-1)エポキシ樹脂」15質量%以上100質量%以下に対して、(a-1)以外のエポキシ樹脂0質量%以上85質量%以下であり、より好ましくは(a-1)エポキシ樹脂40質量%以上100質量%以下に対して、「(a-2) (a-1)以外のエポキシ樹脂」0質量%以上60質量%以下である。「(a-1)エポキシ樹脂」の混合割合が少なすぎると、本発明のエポキシ樹脂組成物に十分な性能を付与することができない。

[0035]

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物において必須成分として使用される「(b)1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を持つフェノール性硬化剤」としては公知のものが使用できる。具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ピスフェノールS、チオジフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂などの種々の多価フェノール類や、種々のフェノール類とベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂等の各種のフェノール樹脂類、フェノールアラルキル樹脂、フェノールチルベン樹脂、ジシクロベンタジエンフェノール樹脂、重質油類又はピッチ類とフェノール類とアルデヒド化合物とを重縮合反応させて得られた変性フェノール樹脂等が挙げられる。

[0036]

組成物の硬化後の低吸湿性や難燃性などの観点から、上記フェノール性硬化剤のなかで、フェノールノボラック機筋〔例えば、下式(5)〕、フェノールアラルキル樹脂〔例えば、下式(6)及び(7)〕、ナフトールノボラック樹脂〔例えば、下式(8)〕及びナフトールアラルキル樹脂〔例えば、下式(9)〕が特に好ましい。なお、各式中、nは0以上の整数を示す。

[0037]

[化5]

(5)

10

20

30

[[6]

(6)

[0039] [4:7]

(7) 20

[0040] [化8]

(8)

[0041] [化9]

(9.)

[0042]

これらの「(b)フェノール性硬化剤」は、1種単独でも、2種以上併用しても良い。これらの各種フェノール性硬化剤は市販品として入手でき、フェノールアラルキル樹脂としては、例えば、明和化成社製MEH7800〔式(6)に相当する〕などや明和化成社製MEH7851〔式(7)に相当する〕などが、ナフトールノボラック樹脂としては、例えば、群栄化学社製NC-30〔式(8)に相当する〕などが、ナフトールアラルキル樹

10

30

脂としては、例えば、明和化成社製MEH7810〔式(9)に相当する〕などが挙げられる。

[0043]

本発明の半導体用エポキシ樹脂組成物には、「(b)フェノール性硬化剤」以外の硬化剤を混合使用することができる。その混合使用することのできる硬化剤としてはメチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、メチルナジック酸等の酸無水物類、ジエチレントリアミン、インホロンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド等のアミン類及び、前記「(b)フェノール性硬化剤」の具体例として挙げた各種のフェノール化合物のフェノール性水酸基の全部もしくは一部をベンゾエート化あるいはアセテート化などのエステル化することによって得られる活性エステル化合物、などが挙げられる。

[0044]

これら硬化剤の各成分は、あらかじめ混合して混合硬化剤を調製してから使用しても良いし、エポキシ機脂組成物の製造時に各種の成分を混合する際にエポキシ樹脂用硬化剤の各成分をそれぞれ別々に添加して同時に混合しても良い。使用される硬化剤の使用量は、全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基1モルに対して、全硬化剤中のエポキシ基と反応する基が0.5~2.0モルになる量が好ましく、より好ましくは0.7~1.2モルである。【0045】

本発明の半導体封止用エボキシ樹脂組成物には、「(c)無機充填剤」が配合される。その無機充填剤の種類としては、例えば、溶融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウムなどが挙げられる。その形状としては、破砕型又は球状である。各種の無機充填剤は、単独で又は、2種以上混合して用いられるが、それらの中では溶融シリカ又は結晶性シリカが好ましい。その使用量は、組成物全体の60~95質量%である。【0046】

「(c)無機充填削」の使用量が少なすぎると、吸湿性が大きくなり、耐ハンダクラック性に悪影響を及ぼす。「(c)無機充填削」の使用量が多すぎると、成形時の流動性が損なわれる。

[0047]

本発明の半導体用エポキシ樹脂組成物に用いられる「(d)硬化促進剤」は、エポキシ樹 脂中のエポキシ基とフェノール性硬化剤中の水酸基との硬化反応を促進する化合物である 。その異体例としては、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(ジメ トキシフェニル)ホスフィン、トリス(ヒドロキシプロピル)ホスフィン、トリス(シアノエ チル)ホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニル ボレート、メチルトリプチルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリシアノエ チルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのホスホニウム塩、2ーメチルイミダゾー ル、2-フェニルイミダゾール、2-エチルー4-メチルイミダゾール、2-ウンデシル イミダゾール、1ーシアノエチルー2ーメチルイミダゾール。2,4ージシアノー6-[2 ーメチルイミダゾリルー(1)[ーエチルーSートリアジン、2.4ージシアノー6ー[2ー ウンデシルイミダゾリル-(1) --エチルーS-トリアジンなどのイミダゾール類、1-シ アノエチルー2ーウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、2ーメチルイミダゾリウム イソシアヌレート、2-エチルー4-メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレート、2 ーエチル-1,4-ジメチルイミダヅリウムテトラフェニルボレートなどのイミダゾリウム 塩、2,4,6 --トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミン、テ トラメチルブチルグアニジン、N-メチルピペラジン、2-ジメチルアミノ-1-ピロリ ンなどのアミン類、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどのアンモニウム 塩、1,5-ジアザビシクロ(5,5,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ(4.3 JO)ー 5 ーノネン、 1 , 4 ージアザビシクロ(2 . 2 , 2)ーオクタンなどのジアザビシクロ 化合物、それらジアザビシクロ化合物のテトラフェニルボレート、フェノール塩、フェノ ールノボラック塩、2-エチルヘキサン酸塩などが挙げられる。

[0048]

10

20

30

20

30

50

それらの硬化促進剤となる化合物の中では、三級アミン類、ホスフィン化合物、イミダゾール化合物、ジアザビシクロ化合物、及びそれらの塩が好ましい。それらの硬化促進剤は、単独で又は、2種以上混合して用いられ、その使用量は、本発明の組成物の全工ポキシ樹脂に対して、0.1~7質量%であり、好ましくは0、5~5質量%であり、より好ましくは0、5~3質量%である。硬化促進剤は組成物の硬化性や保存安定性に大きく影響することがあるので、その使う種類や使用量を、本発明の特性を損なわないように、調整することができる。

[0049]

本発明の半導体封止用工ポキシ樹脂組成物には、必要に応じてカップリング剤、カーボンプラック、着色剤、難燃剤、難燃助剤、離型剤、イオン補足剤、応力緩和剤等を本発明の組成物の特性を損なわない程度に適宜に配合することができる。それらの使用量は適用される半導体装置の種類により変更することができるが、一般的には全組成物に対してそれぞれ0、01~3質量%である。

[0050]

このうち難燃剤としては、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノール樹脂などのハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物、赤リン、表面被覆化赤リン、リン酸エステル類、ホスフィン類などのリン系難燃剤、メラミン誘導体などの窒素系難燃剤及び水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの無機系難燃剤、ホスファゼン難燃剤及び特殊シリコーン難燃剤などが挙げられる。

[0051]

しかしながら、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物は難燃性に優れるため、上記のうち、特に環境安全性が危惧されている臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノール樹脂などのハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物について、これらの難燃剤を配合する必要がないか、少量にすることができる。ただし、組成物中の各成分の種類や配合量により難燃性は変化するので、リレー94規格のV-0あるいはそれに準じた難燃性を確保できるよう各成分の選択や配合量の調整をする必要がある。

[0052]

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物において用いられる「(a)エポキシ樹脂」と「(b) フェノール性硬化剤」の当量混合物の150 ℃における溶融粘度は、エポキシ樹脂組成物の流動性を考慮すると10-200 m Pa · s になるように「(a)エポキシ樹脂」と「(b) フェノール性硬化剤」の組み合わせを考える必要がある。溶融粘度が10 m Pa · s より低いと、ボイド不良(成形の際、組成物が金型内で乱流を起こし空気を巻き込んだまま硬化物になる現象)が頻発するため良くない。溶融粘度が200 m Pa · s より高いと半導体チップずれやワイヤー流れなどの不良が起きやすいので良くない。〔ここに、溶融粘度の測定は、コーンプレート型回転粘度計(例えば、マイセック社 CV-1D)を用い、プレート湿:150 ℃、コーン:5 ポアズ、回転数:750 r p m、サンプル量0. 5 g である。〕

[0053]

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、その加熱硬化後の硬化物の吸湿率が 0.1%~0.5%である。一般に、本用途においては吸湿率は低い程よいとされるが、0.1%より低くするには、無機充填剤の含量を極端に多くする必要があり、このような組成物の製造は現実的には不可能である。0.5%より高い場合はハンダクラックによる不良が頻発するため半導体封止の用途には不適である。本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は吸湿しにくい特性をもっているが、組成物中の各成分の種類や配合量及び必須成分以外の各種添加剤により変化するので、吸湿率が 0.5%を越えないよう各成分の選択や配合量の調整をする必要がある。吸湿率は下式によって求められる。

吸温率- [(85℃、85% R H の恒温恒湿槽に72時間処理後の試験片の質量-処理前の試験片の質量)/処理前の試験片の質量]×100

[0054]

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、必須成分及びその他の任意成分を均一に

分散混合できるものであれば、その混合の方法に特に指定はないが、一般的な方法として、所定の配合量の成分をミキサー等により十分混合した後、ミキシングロールやニーダーにより、必要に応じて加熱しながら溶験混合させたものを冷却固化し粉砕する方法が挙げられる。粉砕後の組成物は成形条件に合うような大きさ及び重さで打錠機などを用いてタブレットとすることもできる。

[0055]

本発明の半導体封止用エボキシ樹脂組成物は、常温以下で固形であり、プロッキング性が低いなど取扱性が良好であるので、粉砕性やタブレット化性も良好である。

[0056]

本発明の半導体封止装置は、上述の組成物を用いて半導体チップを封止することで製造できる。封止を行う半導体チップとしては、例えば、集積回路、大規模集積回路、トランジスタ、サイリスタ、ダイオード等で特に限定されるものではなく、半導体パッケージの形態も特に限定されない。封止の一般的な方法としては、低圧トランスファー成形法が挙げられるが、射出成形、圧縮成形、注型、ボッティング等により封止することもできる。トランスファー成形などの方法で封止された半導体装置は、そのまま、あるいは80~200℃の温度で15秒~10時間かけて完全硬化させた後、電子機器等に搭載される。

[0057]

以上述べたように、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いて封止した半導体装置は、環境上配慮すべきハロゲン化合物やアンチモン化合物を配合しなくても難燃性に優れ、また耐ハンダクラック性にも優れる。

【実施例】

[0058]

以下に、本発明で使用されるジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂の製造例、本発明の エポキシ樹脂組成物の実施例及び比較例を挙げてさらに詳述する。

[0059]

くエポキシ樹脂の製造>

[0060]

この粗製エボキシ樹脂混合物をメチルイソブチルケトン460gに溶解させ、48、5 質量%の水酸化ナトリウム水溶液7gを加え、65℃の温度で1時間反応させた。その後 、反応液に第一リン酸水素ナトリウム水溶液を加えて、過剰の水酸化ナトリウムを中和し 、水洗して副生塩を除去した。なお、水洗時は液漏が65~90℃になるように温度制御 した。次いで、加温減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去したのち、溶融状態の 樹脂状物をパットに抜き出し、ガラス棒で十数回撹拌したのち、室温下にて自然冷却させ た。約2時間後には全体が結晶固化しており、これを取り出し、黄色結晶状エポキシ化合 物285gを得た。得られたエポキシ化合物〔前記式(3)で示される〕のエポキシ治量 176g/eg、加水分解性塩素450ppm、150℃における溶融粘度は16mPa ・s、DSC測定による融点は104℃であり、GPC測定より式(3)中のnの平均値 が0、1であった。

[0061]

製造例 2 : 製造例 1 において 1 、 4-ジヒドロアントラハイドロキノン 2 0 0 g の代わりに 1 、 4-ジヒドロー 2 、 3-ジメチルアントラハイドロキノン 2 2 5 g を用い、実施例 1 と同様の操作を行い。前記式 (4) で表されるエポキシ化合物 3 0 6 g を得た。得

10

20

30

られたエポキシ化合物のエポキシ当量 194g/eq、加水分解性塩素 435ppm、150 Cにおける溶融粘度は 17mPa・s、DSC測定による融点は 94 Cであった。GPCより式(4)中、nの平均値が 0. 1 であった。室温において黄色結晶性の固形であり取扱性は良好であった。

[0062]

<エポキシ樹脂組成物の実施例及び比較例>

実施例1~8及び比較例1~3

エポキシ樹脂として製造例1及び製造例2で製造したエポキシ樹脂、オルソークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂と硬化剤を当量配合し、それぞれ加熱溶融混合したものの150℃における溶融粘度を測定し、表1に示した。

[0063]

[表1]

	米 海河—	家糖例2		双施例4	案施例5	案施例6	案施例?	案無例8	比較例	H S S S	比較例2 比較例3
(9-1)工术本ン盤器	製造例1 製造例1	製造例1	1	WZW!	製造例2	製造例 1 製造例 1 製造例 2 製造例 1 製造例 1	製造例:	製造例2	14.1 14.1	lii 	m
配合線(微纖明)	100	100	100	100	100	20	20	ű,	100	001	100
(3-2) 工术 本 > 整腦						l u	E-2	ლ სქ			
記令器 (変数部)						C3 25	3.0 3.0	20			
破骸たドボボン強器	man and the state of the state										П
配合做 (策徽部)	0	0	60	a	æ	O	=	e	æ	0	10
T. J. J J.		2 - 4	n n	4 - 9	P - S	P - 2	E4 1 D.	7	o- 	2 n	evi 1 a
配合数(質量制)	(G) 357	න	**** ****	72	108	\$\$	101 52	32	.g.	4.6	âŝ
※※ (*) (中 B a · \$)	77	83	52	42	89	8.5	112	29	262	84	153

10

20

30

20

30

40

E-1 ビフェニル型エボキシ樹脂 (ジャパンエボキシレジン社商品名 エピコートYX 4000、エポキシ当量: 186g/eq)

E-2 トリフェニルメタン型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社商品名 エピコート 1032 H 60、エポキシ当量:170 g / eq)

E-3 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社商品名 エピコート180S62、エポキシ当量:210g/eq)

E-4 臭素化エポキシ樹脂 (日本化薬社商品名 BREN-S、エポキシ当量:385 g/eq、臭素含量:48%)

P-1 フェノールノボラック樹脂 (群栄化学社商品名 レヂトップ P S M 4 2 6 1、水酸基当量:103g/eq、軟化点:85℃)

P-2 フェノールアラルキル機脂 (明和化成社商品名 MEH-7800S、水酸基当量:175g/eq、軟化点:75℃)

P-3 フェノールアラルキル樹脂 (明和化成社商品名 MEH-7851、水酸基当量: 198g/eq、軟化点:73℃)

P-4 ナフトールノボラック樹脂 (群栄化学社商品名 NC-30、水酸基当量:126g/eq、軟化点83℃)

P-5 ナフトールアラルキル樹脂 (明和化成社商品名 MEH-7810、水酸基当量: 210g/eq、軟化点:86℃)

* 測定条件

コーン・プレート型粘度計(マイセック社製、CV-1D)

プレート温:150℃、回転数:750rpm、コーン:5ポアズ用

測定手順

- 1) サンブル0、5gをブレートに1分静置し、完全溶融させる。
- 2) コーンを溶融したサンプルに密着させ、プレート温が150℃に安定したら所定の 回転数にて回転させ、10秒後の粘度を測定する。

[0065]

実施例9~16及び比較例4~6

上記エポキシ樹脂及び硬化剤さらに無機充填剤として溶融シリカ粉末、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン、難燃剤として臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、 難燃助剤として三酸化アンチモン、離塑剤としてカルナバワックス、シランカップリング 剤としてエポキシシランを用いて、各半導体封止用エポキシ樹脂組成物を配合した。

各配合物をミキシングロールを用いて70~130℃の温度で5分間溶融混合し、得られた各溶融混合物をシート状に取り出し、20~25℃で冷却固化した後、粉砕して各成形材料を得た。

これらの各成形材料を用い、低圧トランスファー成形機で金型温度 1 7 5 ℃、成形時間 9 0 秒で成形して、各試験片及び 1 6 0 ピンTQFP型樹脂封止半導体装置を得、さらに 1 7 5 ℃で 5 時間ポストキュアさせた。

[0066]

各成形材料の成形性の指標となる硬化性及び流動性を調べるために、それぞれ、脱型熱時硬度及びスパイラルフローをそれぞれ測定した。また、各成形材料のポストキュア後のガラス転移温度、吸湿率、難燃性を試験した結果を表 2 に示した。さらに各樹脂封止型半導体装置の吸湿後の耐ハンダクラック性を試験した。それらの結果を表 2 に示した。

[0067]

Washington		案施例9	发施例 1 0	案施例 1.1	来施州 2	案施例13	发格例 1.4	案海闸15	案施例16	比较倒々	K	比較例3
	(9-2) H来补少卷器	製造例1	製造例1	製造例 1	如遊倒!	数选例2	製造例1	製造例1	製造例2	en [ktl		 اللا
	255 \$40 \$80	100	00	80	100	100	20	5.0	\$9	100	A. A	100
	(3-2)工术本文教器				AND THE RESIDENCE OF THE PROPERTY OF THE PROPE		الا ا س	E	60 H			
	## P	0	ෆ	cz	Ф	123	30	30	20	0		0
	寒素化工ポキン俗版			C C	6	j.	c	~	6	c		=
	20 CD 20	2			a §	2 0	2 - 2	2 2		The same of the sa	i i	
4 1	レセノーデ和器	1.	N 1	25 [t ;	0 	£ ;	3				2
ドドドンを配	20 PM	gre w/s	88	133	72	103	ore ore	103	32	ω, 3υ		84
er spore printing	組織充填剂 (41)	1074	1348	1438	1911	1407	1318	1380	1033	1011	55	1312
	トンフロニンオスフィン	1, 5	£.5	5° E		in.	1, 51	SJ ^e jk , , muje	, <u></u>	1275	·	\$.5
	自然たソンチホン	G	0	()	255	79	ជ	Ö	8	O		CD
	カルナバスックス	-	# Y	***************************************		***	,	y	Ţ	q-n		
	セーボンブルック	6.5	e e	. 5 2. 5	Ŋ. 5	ස ව	0.5	0.5	ව ව	6,5	ci	urs
	ンカンカップリング圏(4.2)	The state of the s	A COMPANY OF THE SECOND STATE OF THE SECOND ST		Javes .	Over/	umji —	مند		Q-w-		
, market between the south of the south	聚化物性	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	er negressesses		era terresconde de la companya de la	22299000000000000000000000000000000000			ALL SOCIAL DESCRIPTION OF THE SOCIAL DESCRIP		TO DESCRIPTION OF THE PROPERTY	COLUMN DESCRIPTION OF THE PROPERTY OF THE PROP
	An (5A)0-(ca)	9C) F~~	සුර ගේ	න ර	₩	32	un es	70	7.0	-42- 733	es)	8
	紫盤藤優勝 (4.3)	च्या च्या	80	75	₩.	7.00	5	85 83	2	120	şş	16
試験結果	密図器(%) (3.4)	0.23	0, 23	5. 18	න ව	D. 19	6,25	9.33	0.27	es.	0.30	5
	ガラス能移温度 (C) (45)	25.	125	128	25.	128	120	175	1.28	205	e~	123 223 224
	据ヘンダクシック和(*6)	0/16	0/16	0/16	8/18	0/16	0/16	81.70	0/18	16/16	3	81/8
	秦然性(47)	0 m /	V 0	V-0	0-A	D-A	0-1	D >	$0 \pm \lambda$	₩	♦ 4	全海

[0068]

表中の配合量はすべて質量部である。

- E-1 ビフェニル型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社商品名 エピコート YX4000、エポキシ当量: 186g/eq)
- E-2 トリフェニルメタン型エボキシ樹脂 (ジャパンエボキシレジン社商品名 エピコート1032H60、エポキシ当量:170g/eq)
- E-3 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社商品名 エピコート180S62、エボキシ当量:210g/eg)
- E-4 臭素化エポキシ樹脂(日本化薬社商品名 BREN-S、エポキシ当量:385 g/eq、臭素含量:48%)
- P-1 フェノールノボラック樹脂 (群栄化学社商品名 レヂトップPSM4261、水酸基当量:103g/eg、軟化点:85℃)
- P-3 フェノールアラルキル樹脂 (明和化成社商品名 MEH-7851、水酸基当量: 198g/eq、軟化点:73℃)
- P-4 ナフトールノボラック樹脂 (群栄化学社商品名 NC-30、水酸基当量:126g/eq、軟化点83℃)
- P-5 ナフトールアラルキル樹脂 (明和化成社商品名 MEH 7 8 1 0、水酸基当量: 2 1 0 g / e q、軟化点: 8 6 ℃)
- *1: 球状シリカ粉末
- *2: エポキシシラン (信越化学工業社商品名 KBM-403)
- *3: ASTM Shore D の値
- *4: 85°C、85%RH、72時間後の吸湿率
- *5: TMA法
- *6: 160ピンTQFP16個を85℃、85%RHにおいて72時間吸湿後、26 0℃ハンダ浴に10秒間浸漉し、クラックの発生した個数を求めた。
- *7: UL94

[0069]

実施例 8 ~ 1 6 の各組成物は、比較例 4 ~ 6 の組成物に較べて、難燃剤としてハロゲン化合物(臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂)及びアンチモン化合物(三酸化アンチモン)を含まなくても難燃性に優れると同時に低粘度で流動性に優れ、吸湿性が低かった。また、それらを用いて封止した半導体装置は耐ハンダクラック性に優れていた。

10

SO

フロントベージの続き

(51) Int.Cl.7

FI

テーマコード (参考)

HO1L 23/31

【要約の続き】

(1)

 $(R^1 \sim R^{16}$ は水素原子又は炭素数 $1 \sim 6$ までのアルキル基を示す。nは 0以上の整数を示す。)

- (a-2) (a-1)以外のエポキシ樹脂0~95質量%
- (b) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基をもつフェノール性硬化剤
- (c) 無機充填削
- (d) 硬化促進剂

を必須成分とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【選択図】 なし